This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

JP-A-10-67516 WPIDS Abstract

L6 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN

AN 1998-225061 [20] WPIDS

DNC C1998-070670

TI Manufacturing aqueous dispersion containing anatase used as coating liquid to form titania membranes – involves treating aqueous dispersion containing dispersed titanium oxide or hydroxide with peroxide and heating.

DC E32 J01 L01 M13

PA (SAGA-N) SAGAKEN

CYC 1

PI JP 10067516 A 19980310 (199820)* 6p <--JP 2875993 B2 19990331 (199918) 6p

ADT JP 10067516 A JP 1997-124865 19970428; JP 2875993 B2 JP 1997-124865 19970428

FDT JP 2875993 B2 Previous Publ. JP 10067516

PRAI JP 1996-135762 19960507

AN 1998-225061 [20] WPIDS

AB JP 10067516 A UPAB: 19980520

(1) Aqueous dispersions (A) in which anatase micro particles whose surfaces have been modified with peroxo-groups are dispersed. (2) Aqueous dispersion in which titanium hydroxide (B) or titanium oxide (C) particles have been dispersed, is added with peroxide to transform the aqueous dispersion into the aqueous soln. containing peroxo titanium, which is heated at 85-200 deg.C for 40-2 hours. (B) or (C) is produced by precipitation formation reaction from the liquid containing titanium.

USE - Used as the coating liquid, which produces membrane consists of titanium oxide by heating.

ADVANTAGE – This product is stable for longer term than those of conventional products, besides able to form firm layer on the surfaces of coating objects.



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

10-067516

(43) Date of publication of application: 10.03.1998

(51)Int.CI.

CO1G 23/053

B01J 2/00 B01J 13/00

B01J 13/00 B01J 35/02

CO3C 17/25

C23C 30/00

(21)Application number: 09-124865

(71)Applicant: SAGA PREF GOV

(22)Date of filing:

28.04.1997

(72)Inventor: ICHINOSE HIROMICHI

(30)Priority

Priority number: 08135762

Priority date: 07.05.1996

Priority country: JP

(54) ANATASE DISPERSION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

BLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject dispersion excellent in long-term stability, capable of forming a object film improved in catalytic activity and adhesivity at a low temperature by application to a substrate, by dispersing anatase fine particles having the surface modified with a specific group into water. SOLUTION: This dispersion is obtained by dispersing anatase fine particles having the surface modified with a peroxo group into water. The dispersion is obtained, for example, by reacting an aqueous solution of TiCl4 with ammonia water to give a titanium-containing liquid, forming titanium hydroxide or titanium oxide by precipitation from the liquid, dispersing the titanium hydroxide or titanium oxide into water to give a liquid, adding a peroxide (e. g. aqueous solution of H2O2) to the liquid to give a solution of peroxotitanic acid and heat-treating the liquid at 85-200°C, preferably 95-100°C for 40-2 hours, preferably 8-4 hours. Consequently, a weakly translucent or

opaque liquid containing crystallized anatase fine particles having several nm to 50nm size and the surface modified with the peroxo group is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.01.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2875993

e of registration

14.01.1999

[ivumber of appeal against examiner's decision of rejection]

€ 獓 4 非非 噩 4 3 (19) 日本因特許庁 (JP)

特開平10-67516 (11)特許出類公院番号

平成10年(1998) 3月10日	
(43)公园日	

(51) Int CI.		湿別配号 庁内整理番号	報告	Ħ				技術表示哲所
	23/053			C01G 23/053	3/053			
B01J 2/	2/00			B01J	2/00		Ø	
13/	13/00			-	13/00		щ	
	23			er)	32/03		•	
C03C 11/25	23			C03C 17/25	7/25		¥	
			審查關決	未踏束 闘求項の数2	員の数2	FD	(全6頁)	园林园下铭人
(21)出版番号		特<u>国平</u>9—124865		(71)出國人 59003722	5900037;	83		
(22) 出願日		平成9年(1997)4月28日			佐賀原佐賀原佐	超市城	佐賀県 佐賀県佐賀市城内1丁目1一59	霹
(3) 原作指土西东岛		(4) 100-100-100-100-100-100-100-100-100-100		(72)発明者	一/衛 弘道	Mar.		
(32)優先日		728 (1998) 5 月 7 日		(7.0.00 to 1	在演绎中	記号を	<u>-</u>	#E1516
(33)優先格主張国		日本(JP)		\#\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	J. S.	世	(E) (E)	ñ

[54] 【発明の名称】 アナターゼ分散粧およびその製造方法

(21) [聚粒]

広く、乾燥焼成で有事物質を発生しない、酸や有機物を [虹图] 常温で長期安定性があり、中性で適用範囲が 含まないアナターゼ分散液体。

【解決手段】 酸化チタン、水酸化チタン等を過酸化水 て、表面をペルオキン基で修飾したアナターゼ微粒子を 衆で処理して得られた溶液を加熱処理することによっ 木中に分散したアナターゼ分散液。

特許請求の範囲】

0時間~2時間の加熱処理を行うことを特徴とするアナ チタン含有液体から沈殿形成によって形成した水酸化チ タン、もしくはチタン酸化物を水中に分散した液に、過 数化物を添加したペパオキンチタン容波とした扱に、ペ ルオキソチタン溶液を、85℃~200℃において、

[000]

[0002]

風、虚材、プラスチックス等の各種材料へ強布、乾燥あ るいは低温で焼き付けることにより、酸化チタンからな る保護被膜、光触媒、誘電体膜、半導体膜、紫外線カッ ト被膜、着色コーティングなどを形成することが行われ [従来の技術] チタン含有物質をガラス、白磁器、金

化チタンの微粒子を含有した分散液等を並布、乾燥、焼 例えば、基体上にチタンアルコキシドから、ゾルゲル法 シドを直接に強布、乾燥した後に、焼成する方法が知ら で作製した分散液を強布乾燥する方法、チタンアルコキ で、設布膜を焼成する際には高温に加熱してこれらの有 機物質を除去することが必要であった。また、得られた 抜膜は、不均質あるいは多孔質膜の膜となりやすいとい 成する等の方法によって形成する方法が知られている。 れている。これらの方法では、戦や有機物質を含むの う問題もあった。

した分散液も、分散剤として塩酸などの酸や有機分散剤 を用いなければならず、その場合でも、常温で放置する [0004]また、チタン含有化合物の水溶液から作戦 と数時間から数日で微粒子のゲル化や磁塩が起こり、そ の安定性が極めて悪かった。 料が制限され、焼成の段階で有害なハロゲン化合物を生 **属、低融点ガラス、速材などの材料への利用には制約が** 焼成温度は数百度以上を必要とし、プラスチックス、金 成した。さらに、密着性良く緻密な膜を得るためには、

解した状態あるいは分散した状態で含んだ強布液が特別 に、安定で焼成の容易な被膜形成用強布剤として、マト リックス成分としてペルオキンポリチタン酸を水等に溶

【路求項1】 アナターゼ分散液において、表面をペル **すキソ基で修飾したアナターゼ微粒子が、水中に分散し** Cいることを特徴とするアナターゼ分散液。 ターゼ分散液の製造方法。

[発明の詳細な説明]

ンを含む保髄被膜膜、光触媒被膜等の形成に使用するこ [発明の属する技術分野] 本発明は、基体上に酸化チタ とが可能な安定なアナターゼ分散液に関するものであ

方法である。

[0003] 酸化チタンの核膜の形成方法としては、酸

[0005] また、戯を含んでいるので、強布できる材

20 [0056] そこで、こうした問題点を解決するため

3

)

特闘平10-67516

かしながら、この発明において関示されている強布液か 5得られるチタン化合物は、アナターゼ型の酸化チタン ではなく、光触媒活性等を有しているものを得ることは 47-286114号公報において提案されている。し **できなかった。**

アナターゼ分散液を堤供することを戦毀とするものであ [発明が解決しようとする畝図] 本発明は、彼体中での 分散安定性が高く、強布後の乾燥、焼成工程が容易で、 段密な、触媒活性に優れた膜を形成することが可能な、 [0000]

[0008]

ゼ微粒子が、水中に分散しているアナターゼ分散液であ る。また、アナターゼ分散液の製造方法において、チタ 時間~2時間の加熱処理を行うアナターゼ分散液の製造 [歌図を解決するための手段] 本発明は、アナターゼ分 散液において、表面をペルオキソ基を修飾したアナター ン、もしくはチタン酸化物を木中に分散した液に、過酸 **冗をを形指したペラオキンチタン辞扱とした役に、ペラ** オキソチタン溶液を、85℃~200℃において、40 ン含有液体から沈殿形成によって形成した木酸化チク

極によって粒子間の電気的斥力が働くために、凝集する は、ペルオキソ基で修飾されているので、水中に分散し たアナターゼ超微粒子は、その表而のペルオキソ甚の分 [0010] 本発明のアナターゼ分散液は、粒径50n 【発明の実施の形態】本発明のアナターゼ分散液は、ア ことなく長期にわたり安定に存在するものとみられる。 m以下の被指なアナターが窓粒子からなるものであり、 ナターゼ超微粒子を含み、アナターゼ超微粒子表面に [6000]

と、微粒子に作用する爪力による効果が大きくなり、沈 て非常に安定で、溶媒である木以外には特別な助剤を必 は、基体に対する密着性が良く、低温で積密化し易い特 **要とせず、有機物やハロゲンなどを含まない。また、ア** ナターゼ分散液は、ほぼ中性であり、酸によって脳食を 降しやすくなる。このアナターゼ分散液は、常温におい 徴がある。したがって、弦布乾燥あるいは加熱処理のみ アナターゼ微粒子の粒径が50mmよりも大きくなる により、従来より低い個度でアナターゼ酸を形成でき、 受けやすい金属や並材等の材料にも利用できる。さら に、基体上に盆布して酸化チタン膜を形成する場合に **乾燥のみでも十分実用に耐えるものを得ることができ**

る。木酰化チタンゲルは、塩化チタン、硫酸チタン等の 無機チタン化合物の木溶液をアンモニア、木酸化ナトウ いて説明する。アナターゼ分散液は、水酸化チタンゲル [0011] 本発明のアナターゼ分散液の製造方法につ **荶の超微粒子を分散した液をチタン含有物質の原料とす** あるいは、水中に微粉砕した水酸化チタン、酸化チタン

リウム等と反応させる等の方法によって製造したものを

ව

[0012] 次いで、水酸化チタンゲル、酸化チタン等 の分散液を、沈殿形成に用いた物質が検出されなくなる まで十分に水洗した役に、過酸化水業水を加えて攪拌す ると、黄色のペルオキソチタン酸溶液が得られ、舐加し た過酸化水衆水のうち未反応のものは、放配によって分 熟処理を行うと、ペルオキソ基を有するアナターゼの結 晶核を発生することができる。また、加熱温度は、95 C~100℃、加熱温度が8時間~4時間とすることが を、85℃~200℃において、40時間~2時間の加 解を起こす。 得られた黄色のペルオキソチタン酸溶液 使用することができる。 好ましい。

結晶を有する分散液を得ることはできない。また、加熱 となるともに、高圧下での処理用の設備を要するので好 や、加熱時間が2時間よりも短い場合には、アナターゼ なり、ペルオキソチタン酸溶液からペルオキソ基で修飾 したアナターゼ分散液の形成速度を調整することが困難 ペルオキソ基が分解しアナターゼ微粒子が凝集を起こす ので好ましくない。 以上のような処理によって、数 n m ~50 n mの結晶化したアナターゼの微粒子を含む称黄 色の半透明あるいは不透明液体が得られ、アナターゼ表 温度が200℃よりも高い場合には、反応速度が大きく ましくない。また、加熱時間が40時間以上となると、 [0013]また、加熱程度が85℃よりも低い場合 面は、ペルオキソ基が体質されている。

め、従来のアナターゼ分散液の製造方法では、混入を避 に酸菊と水紫しか含まないので、乾燥や焼成によって酸 けることができなかった炭素成分やハロゲン成分の除去 が必要でなく、従来より低温でも比較的密度の高い結晶 性のアナターゼ膜を作製することができる。また、pH の問題を考慮する必要がない。さらに、蛮温炫で安定性 [0014] 本発明のアナターゼ分散液は、チタン以外 は中性なので、使用時の人体への影響や基体の腐食など 化チタンに変性する場合に水と酸楽しか発生しないた が極めて高く長期の保存に耐える。

外の金属を含む溶液を混合して、値々の用途に適した強 [0015] アナターゼ分散液を基体に盥布する場合に は、基体との溜れ性を向上させるために、界面活性剤等 を添加しても良い。また、不溶性の固体粒子やチタン以 布液として利用することもできる。本発明のアナターゼ 分散液を用いアナターゼ酸を作戦する場合、セラミック ス、陶硅器、金属、プラスチックス、蜘蛛、壁材等、用 途に応じたあらゆる基体に強布可能であり、多孔体の内 部や粉体の設面処理の目的で使用することも可能であ

* [0016]

|実施例||以下に、実施例を示し、本発明をさらに説明

实施例1

m1を得た。次いで、得られた液体を100℃で6時間 加熱し、荷黄色半透明の分散液を得た。この液体は常温 常圧の下で6カ月放図しても沈殿等の生成等の変化は生 10m1商下して水酸化チタンを沈暇させた。沈殿物を **啓別し、禁留水で売浄後、蒸留水を加えて180mlと** した木酸化チタン鹽濁液に30重低%過酸化水業水を2 0m1加えて攪搾した。7℃において24時間放啞して 余剰の過酸化木素水を分解させて、黄色粘性液体200 000mlとした溶液に2.5瓜瓜%アンモニア水を1 四塩化チタンの60重 5%水溶液10mlを蒸留水で1 じなかった。pHは約7で中性であった。

対料保持用シートメッシュ上に滴下し乾燥の後に張過型 [0017] 得られた分散液を水で100倍に希釈し、 電子顕微鏡 (日本電子製 JEM-2010) によっ

て、加速電圧200kVの条件で観察した。図1に得ら れた電子顕微鏡写真を示す。図1 (A) はアナターゼ超 面の格子を示しており、結晶構造の乱れのない結晶構造 微粒子の外観を示す写真である。図1 (B) はアナター ゼ結晶の結晶格子像を説明する写真であり、 (101) を有していることを示している。

収スペクトル副定装置(日本分光製 FT/IR-53 [0018]また、アナターゼ分散液を、室温で乾燥し た臭化カリウム経剤法によって、フーリエ変換赤外線吸 て得た粉末を臭化カリウム粉末と混合して錠剤を形成し 00) で透過法によって測定し、その結果を図2に示

一クの半値幅から結晶の厚みは10nmである。以上の す。矢印で示すようにペルオキソ基の吸収ピークが確認 す。アナターゼのピークが観察され、(101) 面のピ できた。また、アナターゼ分散液を、室温で乾燥し、得 によって、鍋ターゲットを用い、加速低圧30kV、低 流15mAの砌定条件で削定した。その結果を図3に示 結果から、本発明の分散液は、アナターゼ結晶の微粒子 を分散したものであり、さらにアナターゼ結晶の装面に られた粉末をX検回折装置(理学配機製 RAD-B) は、ペルオキソ基が存在していることが確認された。 [0019] 洪援废2

実施例 1 で得た液体を石英基板上に強加し、各種温度で 熱処理した。得られたアナターゼ膜の犀みは約0.5μ mであった。膜の屈折率から膜の密度を、膜の引っ張り 対験から密着性を評価した。それらの膜の物性を要1に

[0000]

密着強度 (kg/cm²) 密度 (%)

>100 6 9

>100

2 0

アナターゼ アナターゼ

乾燥のみ 100

生成相

熱処理福度(C)

> 700 アナターゼ アナターゼ アナターゼ アナターゼ 200 300 400 500 009

450 597

> めの樹脂が破壊したことから、密着強度がその破壊強度 以上であることを示す。以上の結果から、積密なアナタ **表1において、「>」は、引っ張り怡具を接着させるた** 一ゼ膜が密着性良くできることがわかった。

[0021] 実施例3

が、硝酸銀は60分軽過しても色の変化はなく、赤イン

水溶液および赤インキを用いて光触媒特性を測定した

キは120分粧過しても色の退色はほとんどなかった。

でで乾燥し、0.5μmの厚みの薄膜を作製した。この め、アナターゼの光触媒作用で銀イオンが遠元され、金 頃の紐が析出したことが確認された。また、同じ膜上に すると、光触媒作用で赤インクが分解され、20分で色 実施例1で作製した液体をスライドガラスに強布、25 柳膜上に 0.04Mの硝酸銀水溶液を1滴塗り広げ、6 Wのブラックライトを3cmの距離から照射した。硝酸 **駅溶液を弦布した部分が5分程度で開格色へ変色したた** 赤インキ (パイロット社戦シングルスペアーインキ) を 水で20倍に消めたものを強布し、同様に紫外線を照射

ンを含む黄色液体を、80℃で1時間加熱し、得られた 5μmの厚みの荷銭を作製し、実施例3と同様に硝酸銀 契施例 1 と同様に過酸化水素水で処理して製造したチタ 液体をスライドガラスに強布し、25℃で乾燥し、0. [0022] 比較例1

同様の条件で湖定し、その結果を図4に示す。非晶質を また、液体を窒温で乾燥して得られた粉末を実施例1と 【発明の効果】本発明のアナターゼ分散液は長期安定で 示す起伏のみで、アナターゼは形成されていなかった。 [0023]

[図油の簡単な説明]

右することができる。

を低温で作製可能であり、焼成によって有街な剧生成物 が出ず、中性なので取り扱いやすく、穏々の基体上に弦

あり、従来よりも高密度の密着性に優れたアナターゼ瞙

[図1] 本発明の一実施例のアナターゼの低子顕微鏡写 兵をである。 2

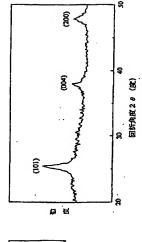
[図2] 本発明の一実施例の分散液の赤外吸収スペクト **いを説明する図である。**

【図3】 本発明の一実施例のアナターゼのX線回折試験 枯果を説明する図である。

[図4] 比較例の分散液のX線回折試験結果を説明する 図である。

[图3]

[図2]



京歌 (山一)

`)

€

